Bildung anorganischer Peroxyde und Persalze mittels Fluorgas

Verkürzte Fassung der
Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt
der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

WILLEM BLADERGROEN
aus Rotterdam (Holland)

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1927

Bildung anorganischer Peroxyde und Persalze mittels Fluorgas

Verkürzte Fassung der
Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt
der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

WILLEM BLADERGROEN
aus Rotterdam (Holland)

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1927

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. Fr. Fichter und Dr. A. Bernoulli.

Basel, den 28. Oktober 1926.

Prof. Dr. *H. Rupe*,
Dekan.

Herrn *Willem Bladergroen* wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel am 18. November 1926 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 28. Oktober 1926 genehmigten Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit kann eingesehen oder entliehen werden:

1. in der anorg.-chemischen Anstalt der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen X,
Fasciculus Quartus.

MEINEN LIEBEN ELTERN
IN DANKBARKEIT GEWIDMET

Einwirkung von Fluor auf Wasser und auf Alkalihydroxydlösungen.

1. Fluor und Wasser.

H. Moissan erhielt bei der Einwirkung eines grossen Überschusses von Fluor auf wenig Wasser bei 0° ausser Flussäure eine reichliche Ozonbildung; dem Geruche nach zu schliessen entstand noch eine andere labile Substanz vorher[1]).

Fr. Fichter und *K. Humpert* haben aus Wasser (50 cm³) und Fluor zunächst nur Hydroperoxyd erhalten; der Ozongeruch trat erst nach etwa einer halben Stunde auf. Man darf daraus wohl den Schluss ziehen, dass es sich um zwei verschiedene Reaktionen zwischen Fluor und Wasser handelt, je nachdem eines oder beide Wasserstoffatome beteiligt sind:

$$2H_2O + F_2 = H_2O_2 + 2HF \quad (1)$$

$$H_2O + F_2 = O + 2HF \quad (2)$$

Der nach (2) entstehende atomare Sauerstoff verwandelt sich mehr oder weniger reichlich, je nach den Abkühlungsverhältnissen, in Ozon. *Moissan* erzwang hauptsächlich Reaktion (2), durch den grossen Fluorüberschuss, und durch Kühlung.

Unsere neue Untersuchung bezog sich auf die Frage, wie die beiden Reaktionen von der Einwirkungsdauer abhängen.

Zur Erzeugung des Fluors diente der amerikanische Apparat mit den Verbesserungen von *K. Humpert*[2]). Um ein angenähertes Mass für die Fluormenge zu gewinnen, wurde jeweils am Anfang einer Versuchsreihe das Gas während zwei Minuten in 10-proz. mit Salzsäure angesäuerte Kaliumjodidlösung geleitet und letztere jodometrisch titriert. Bei der für unseren Apparat besten Elektrolysierstromstärke von 6 Amp. (höhere Stromstärken veranlassen rasche Verarmung des Bifluoridbades an Flussäure, Zähwerden der Schmelze und stärkeren Angriff der Graphitanode) wurden rund 18 cm³ 0,1-n. Natriumthiosulfat verbraucht, entsprechend 612 cm³ Fluorgas per Stunde, oder einer Stromausbeute von rund 25%[3]); neben dem Fluorgas entweicht reichlich Flussäure, bei den angegebenen Verhältnissen etwa das dreifache Volumen von dem des Fluors.

50 cm³ Wasser befanden sich in einer mit Eis gekühlten Platinschale mit mechanisch bewegtem Platinrührer. Es wurden fortlaufend Proben von 2 cm³ der Lösung jodometrisch titriert. Die Werte der Tabelle 1 sind auf das Gesamtvolum von 50 cm³ umgerechnet.

[1]) *H. Moissan*, Le fluor, Paris 1900, p. 122, 129; er vermutete in dem riechenden Stoff eine Fluor-Sauerstoffverbindung. [2]) Helv. **9**, 468 (1926).

[3]) Die schlechte Stromausbeute erklärt sich teilweise durch Mischung der Gase (leichte Verpuffungen im Elektrolysierapparat), teilweise durch Verluste an Fluor infolge Angriffs der Leitungen.

Tabelle 1. Wasser.

Dauer der Fluorierung in Min.	10	20	40	60	80	120	150
cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$	30,4	58,4	56,0	42,4	23,4	6,1	3,9

Nach 20 Minuten ist bereits das Maximum der Bildung von Wasserstoffperoxyd erreicht; es entspricht 0,0993 gr H_2O_2 in 50 cm³ oder einer Konzentration von rund 0,2%. Von dort ab vermindert sich die Menge des Hydroperoxyds, dafür aber tritt Ozon auf. Schon *Schönbein*[1]) hat festgestellt, dass Hydroperoxyd Ozon reduziert, nach

$$H_2O_2 + O_3 = H_2O + 2O_2$$

und *Schöne*[2]) hat gefunden, dass eine 0,2-proz. Lösung von Hydroperoxyd in etwa einer Stunde den Ozongehalt eines 5,2-Vol.-proz. Ozon-Sauerstoffgemisches zerstört[3]).

Die Tatsache, dass das Maximum der Ausbeute an Hydroperoxyd nicht durch eine möglichst lange fortgesetzte Fluorierung, sondern am Anfang der Behandlung erreicht wird, ist wichtig, weil ähnliche Beobachtungen an komplizierteren Reaktionen mit Fluor durch diesen einfachen Fall verständlich werden. Die Schwierigkeiten der Erzeugung guter Ausbeuten an Peroxyden durch Fluor liegen also gelegentlich darin, dass gleichzeitig mehrere hochoxydierte Stoffe entstehen, die sich nach Erreichung einer geeigneten Konzentration wieder gegenseitig zerstören.

2. *Fluor und Alkalihydroxydlösungen.*

H. Moissan stellte fest, dass Fluor in wässeriger Kalilauge kein Hypofluorit bildet; er vermutet dagegen „un composé d'oxyde de potassium et d'eau oxygénée mélangé de fluorure de potassium“[4]). Man könnte an eine Dehydrogenierung der Alkalihydroxyde etwa nach

$$2NaOH + F_2 = Na_2O_2 + 2HF$$

oder richtiger

$$4NaOH + F_2 = Na_2O_2 + 2NaF + 2H_2O$$

denken; doch nimmt die Reaktion einen andern Verlauf. Die Oxydationskraft der mit Fluor behandelten Alkalihydroxydlösungen bleibt nämlich weit hinter den Erwartungen, die man an eine Alkaliperoxydbildung knüpfen müsste, zurück.

Ein Platintiegel enthielt 20 cm³ der Hydroxydlösung, und war äusserlich mit Eis-Kochsalzmischung gekühlt, so dass die Temperatur der Lösung -2^0 bis 0^0 betrug. Die Fluorierung dauerte eine Stunde.

[1]) J. pr. **77**, 130 (1858).

[2]) A. **196**, 239 (1879).

[3]) Wir konnten die Konzentration des Hydroperoxyds auch nur auf den Wert von 0,2% treiben; *Humpert* ist bis zu 0,36% gekommen, weil er nur mit Wasser kühlte und dadurch die Bedingungen der Ozonbildung verschlechterte.

[4]) Le fluor, p. 228.

Zur Titration wurden jeweils 10 cm^3 verwendet; in den Tabellen 2 und 3 sind die Werte auf das Gesamtvolum von 20 cm^3 umgerechnet.

Tabelle 2. Natriumhydroxyd.

Konzentration auf 10 cm^3 H_2O kommen	3,19 gr NaOH	1,11 gr NaOH	0,31 gr NaOH
Normalität	7,9-n.	2,8-n.	0,8-n.
cm^3 0,1-n. $Na_2S_2O_3$	2,4	2,0	2,2

Tabelle 3. Kaliumhydroxyd.

Konzentration auf 10 cm^3 H_2O kommen	7,57 gr KOH	5,60 gr KOH	3,87 gr KOH	2,38 gr KOH
Normalität	13,5-n.	10-n.	6,9-n.	4,2-n.
cm^3 0,1-n. $Na_2S_2O_3$ . . .	18,9	8,5	2,0	1,6

Also nur mit konzentrierter Kalilauge wurde ein gewisser Oxydationseffekt erreicht; bei jenen Versuchen mit 10- und 13,5-n. Kalilauge trat ausserdem eine Gelbfärbung auf. Geleitet durch diese Beobachtung führten wir nun Fluorgas in eine 10-n. Kalilauge ein, die durch Kohlendioxydschnee und Alkohol auf -20^0 abgekühlt war. An der Mündung des Platinröhrchens bildeten sich braunschwarze Schlieren; auf einmal trat eine heftige Explosion ein, wodurch ein Teil der Lösung herausgeschleudert wurde, und die dunkeln Schlieren waren verschwunden. Sie traten aber bei weiterem Fluoreinleiten wieder auf, um in einer zweiten Explosion von neuem zu verpuffen.

Die gelbe bis dunkelbraune Farbe der erhaltenen zersetzlichen Verbindung lässt kaum einen Zweifel darüber, dass wir es mit dem sogenannten Kaliumozonat von *Baeyer* und *Villiger*[1]) zu tun haben; es entsteht am besten unter Ausschluss von Wasser, doch haben es schon jene Forscher auch durch Einleiten von Ozon in 40-proz. Kalilauge vorübergehend in Lösung erhalten. Weiterhin wurde der Körper mehrfach bei der Elektrolyse von Kaliumhydroxyd an Platinanoden beobachtet: *E. H. Riesenfeld* und *B. Reinhold*[2]) erhielten ihn bei -40^0, *M. Le Blanc* und *R. Zellmann*[3]) bei -25^0 und *A. Rius y Miró*[4]) zeigte, dass aus mit Kaliumfluorid versetzter Kalilauge das Ozonat (und Hydroperoxyd) sogar bei $+2^0$ bis $+4^0$ entsteht. *Wilhelm Traube*[5]) hat den Stoff näher untersucht und ihm die Formel $(KOH)_2O_2$ zuerteilt. Das Ozonat — der Name steht freilich im Widerspruch zu der *Traube*'schen Formel — gibt mit Wasser den aufgenommenen Sauerstoff als inaktiven, molekularen Sauerstoff wieder ab, der sich

[1]) B. **35,** 3038 (1902).
[2]) B. **42,** 2980 (1909).
[3]) Z. El. Ch. **29,** 192 (1923).
[4]) Helv. **3,** 357 (1920).
[5]) B. **45,** 2201 (1912); **49,** 1670 (1918).

der jodometrischen Bestimmung entzieht. Wenn das Ozonat sich selbst überlassen wird, lagert es sich teilweise in Kaliumtetroxyd, K_2O_4, um, und dieses liefert dann mit Wasser nach

$$K_2O_4 + 2H_2O = 2KOH + H_2O_2 + O_2$$

Hydroperoxyd, in welchem sich aber nur ein kleiner Teil des aufgenommenen Sauerstoffs wiederfindet. Mit diesen Eigenschaften des Kaliumozonats stehen unsere Beobachtungen in bester Übereinstimmung; ebenso passt in diesen Rahmen die Tatsache, dass Natronlauge von Fluor nicht recht angepackt wird, denn Natriumhydroxyd eignet sich viel weniger zur Darstellung eines Ozonats.

Einzelne der eben zitierten Autoren haben die Hypothese aufgestellt, dass das bei der Elektrolyse tiefgekühlter Kalilauge ausserdem auftretende Hydroperoxyd durch die Entladung von Hydroxylionen entstanden sei. Man kann sich auch vorstellen, das erste Produkt der anodischen Oxydation des Kaliumhydroxyds sei Kaliumozonat, und dieses liefere erst auf dem Umweg über Kaliumtetroxyd die ziemlich niedere Ausbeute an Hydroperoxyd.

Die bisher übliche Darstellung des Kaliumozonats, durch Einwirkung von Ozon auf gepulvertes Kaliumhydroxyd, erzeugt den Stoff nur in Form einer dünnen Haut; man bekommt denselben gelben Überzug auf einem Stückchen Kaliumhydroxyd, wenn man es in den Fluorstrom hält. Mit Fluorgas in tiefgekühlter Kalilauge entsteht das Ozonat offenbar in viel höherer Konzentration, wie die dunklere Färbung erkennen lässt; darum blieb es auch dieser Darstellungsmethode vorbehalten, die explosive Selbstzersetzung des Kaliumozonats zum ersten Male in Erscheinung zu rufen.

Wenn wir nun endlich, an Hand der Formel von *Wilhelm Traube*, die Bildung des Ozonats aus Kaliumhydroxyd und Fluor erklären wollen, so ist wohl die Reaktion (2) des Fluors mit dem Wasser heranzuziehen, oder eine ihr analoge (3) von Fluor mit Kaliumhydroxyd

$$KOH + F_2 = KF + HF + O \qquad (3)$$

Der atomare Sauerstoff vereinigt sich bei genügender Konzentration und genügender Kühlung der Lösung mit dem Kaliumhydroxyd zum äusserst labilen Primäroxyd $KOH \cdot O$ oder $(KOH)_2O_2$.

Einwirkung von Fluor auf Carbonate und Borate.

1. Fluor und Alkalicarbonate.

E. J. Constam und *A. v. Hansen*[1]) gewannen durch Elektrolyse tiefgekühlter gesättigter Kaliumcarbonatlösung mit Platinanoden unter Anwendung hoher Stromdichte das Kaliumpercarbonat $K_2C_2O_6$; da dieses Salz durch Wasser bei gewöhnlicher Temperatur unter Entstehung von Hydroperoxyd oder unter Entwicklung von Sauerstoff und Bicarbonat zersetzt wird, so ist seine Darstellung nur möglich, wenn im Wettrennen zwischen den Geschwindigkeiten der Bildung des Percarbonats und seines Zerfalls die erste durch höchste Konzentration beschleunigt, die zweite durch tiefste Temperatur herabgesetzt wird. Es hat sich ferner gezeigt, dass Bicarbonatlösungen sich weniger zur Percarbonatdarstellung eignen als Carbonatlösungen[2]); auf der andern Seite wirkt aber auch ein Überschuss an Kaliumhydroxyd schädlich.

Angesichts der engen Umgrenzung der für die Reaktion massgebenden Faktoren waren die Aussichten für eine Nachahmung mit Hilfe von Fluor trübe; denn während der Fluorierung reichert sich die Lösung an Flussäure bezw. an Bicarbonat immer mehr an, eine Nachneutralisation mit Kalilauge hat aber ihre grossen Gefahren, sobald der für Kaliumcarbonat berechnete Wert überschritten wird; die gewünschte tiefe Temperatur lässt sich gerade am Orte der Einwirkung des Fluors am schwersten aufrecht erhalten. Dementsprechend fanden wir das Maximum der Oxydationskraft nicht bei der höchsten, sondern bei einer mittleren Konzentration der Lösung, offenbar weil dann die Reaktionswärme noch nicht das erzielte Peroxyd ebenso schnell wieder vernichtete.

Wir arbeiteten mit den Carbonaten von Natrium, Kalium und Rubidium, bei denen die Ausbeute in der angegebenen Reihenfolge steigt. Je 20 cm^3 der Lösung befanden sich in einem durch Eis-Kochsalzmischung gekühlten Platintiegel; die Stromstärke am Fluorapparat ergab ca. 600 cm^3 Fluorgas in der Stunde. Die Einwirkungs-

[1]) Z. El. Ch. **3**, 137 (1896); *E. H. Riesenfeld* und *B. Reinhold*, B. **42**, 4377 (1909).
[2]) *Fr. Salzer*, Z. El. Ch. **8**, 900 (1902).

dauer betrug 30 Minuten. Am Schluss wurde mit angesäuerter Kaliumjodidlösung versetzt und mit Natriumthiosulfatlösung titriert. Die Tabellen geben die für das Gesamtvolumen der fluorierten Lösung verbrauchten cm^3.

Tabelle 1. Natriumcarbonat.

No.	Konzentration	cm^3 0,1-n. $Na_2S_2O_3$
1.	0,5199 gr Na_2CO_3/10 cm^3 = 0,49-molar	4,3
2.	1,0399 gr Na_2CO_3/10 cm^3 = 0,98-molar	20,5
3.	1,1459 gr Na_2CO_3/10 cm^3 = 1,08-molar	19,9
4.	1,5989 gr Na_2CO_3/10 cm^3 = 1,51-molar	17,9

Tabelle 2. Kaliumcarbonat.

No.	Konzentration	cm^3 0,1-n. $Na_2S_2O_3$
1.	0,9792 gr K_2CO_3/10 cm^3 = 0,708-molar	7,1
2.	1,6043 gr K_2CO_3/10 cm^3 = 1,16-molar	18,7
3.	2,0883 gr K_2CO_3/10 cm^3 = 1,51-molar	24,3
4.	2,3649 gr K_2CO_3/10 cm^3 = 1,71-molar	24,6
5.	3,2915 gr K_2CO_3/10 cm^3 = 2,38-molar	23,5
6.	4,0799 gr K_2CO_3/10 cm^3 = 2,95-molar	9,5
7.	8,1459 gr K_2CO_3/10 cm^3 = 5,89-molar	5,5

Tabelle 3. Rubidiumcarbonat.

No.	Konzentration	cm^3 0,1-n. $Na_2S_2O_3$
1.	3,4712 gr Rb_2CO_3/10 cm^3 = 1,50-molar	31,0
2.	4,6204 gr Rb_2CO_3/10 cm^3 = 2,00-molar	33,3
3.	5,7752 gr Rb_2CO_3/10 cm^3 = 2,50-molar	18,3
4.	6,9305 gr Rb_2CO_3/10 cm^3 = 3,00-molar	16,2

Den Einfluss der Fluorierungsdauer untersuchten wir mit einer 1,97-molaren Kaliumcarbonatlösung (zwischen den Konzentrationen der Versuche 4 und 5 der Tabelle 2 liegend), deren Temperatur durch ein Eis-Calciumchloridgemisch dauernd auf -13^0 bis -16^0 gehalten wurde; der Gefahr einer zu hohen Steigerung der Bicarbonatkonzentration wurde durch periodischen Zusatz von Kalilauge entgegengearbeitet.

Tabelle 4. Einfluss der Fluorierungsdauer.

Fluorierungszeit	30 Min.	1 St.	2 St.	3 St.
cm^3 0,1-n. $Na_2S_2O_3$	26,5	47,3	52,3	48,1

Nach einstündiger Einwirkung ist das Maximum der Ausbeute beinahe erreicht, und von dort ab halten sich Gewinn und Verlust die Wage.

Bis zur Abscheidung von festem Kaliumpercarbonat ist es bei keinem unserer Versuche gekommen.

Die Einwirkung von Fluor auf Kaliumcarbonatlösungen möchten wir in Anlehnung an die bisher geprüften Reaktionen so auffassen, dass das durch Hydrolyse des Kaliumcarbonats entstandene Bicarbonat (oder die Bicarbonatanionen) mit dem Fluor Percarbonat bildet, nach

$$2\ KHCO_3 + F_2 = K_2C_2O_6 + 2\ HF \qquad (1)$$

Da der entstandene Fluorwasserstoff unverzüglich neutralisiert wird, so lautet die Gesamtgleichung

$$2\ K_2CO_3 + F_2 = K_2C_2O_6 + 2\ KF \qquad (2)$$

2. Fluor, Alkalicarbonate und Alkalimetaborate.

Da die Darstellung von festem Percarbonat mit Hilfe von Fluor bis jetzt nicht geglückt ist, fehlt der handgreifliche Beleg für die Richtigkeit der Gleichungen (1) und (2). Doch gelang es auf einem Umwege, die Ausbeute an oxydierender Substanz beträchtlich zu steigern und die Wahrscheinlichkeit der Bildung von Percarbonaten zur Gewissheit zu erheben.

Kurt Arndt[1]) hat gezeigt, dass man aus Lösungen von Borax und viel Natriumcarbonat an einer Platinanode Natriumperborat, $Na[BO_2 \cdot H_2O_2] + 3\,H_2O$ [2]), elektrochemisch darstellen kann. Dieser interessante, auch technisch brauchbare Prozess ist so zu verstehen, dass primär an der Anode Natriumpercarbonat, $Na_2C_2O_6$, gebildet wird, das mit dem Lösungswasser unter Bildung von Hydroperoxyd reagiert:

$$Na_2C_2O_6 + 2\ H_2O = H_2O_2 + 2\ NaHCO_3 \qquad (3)$$

Das vorhandene Natriummetaborat (entstanden aus Borax und überschüssigem Natriumcarbonat) bindet das Hydroperoxyd zum recht beständigen Natriumperborat, das bei genügender Konzentration infolge seiner geringen Löslichkeit ausfällt.

In völlig analoger Weise geben nun Lösungen von Alkaliboraten unter Zusatz von Alkalicarbonaten mit Fluorgas Perboratlösungen, in welchen die Oxydationskraft sich viel besser aufspeichern lässt als in den Carbonat- resp. Percarbonatlösungen. Borsäure allein, sowie Borax und Natronlauge geben auch gewisse, aber viel niedrigere Ausbeuten; wir führen sie in Tabelle 4 nicht an. Die Lösung, je 30 cm³, befand sich in einem mit Eis-Kochsalzmischung gekühlten Platintiegel, wurde gerührt, und durch periodischen Laugenzusatz alkalisch gehalten.

[1]) Z. El. Ch. **22**, 63 (1916); **28**, 263 (1922).

[2]) Bez. der Formulierung, vgl. *M. Le Blanc* und *R. Zellmann*, Z. El. Ch. **29**, 179, 192 (1923).

Tabelle 5. Borate und Carbonate.

No.	in 10 cm³ Lösung sind enthalten	Molarität an BO_2'	Molarität an Carbonat	Fluorierungszeit	cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$
			Na_2CO_3		
1.	1,0 gr $Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O$	1,05	0,26	2 h	55,4
2.	0,5 gr $Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O$	0,53	0,98	½ h	63,3
3.	1,0 gr $Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O$	1,05	0,98	½ h	69,6
4.	1,5 gr $Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O$	1,58	0,98	½ h	35,0
5.	1,0 gr $Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O$	1,05	0,98	2 h	99,2
6.	1,0 gr $Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O$	1,05	0,98	4 h	71,2
			K_2CO_3		
7.	4,0 gr $Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O$	4,20	2,0	1 h	162,1
8.	1,5 gr $K_2B_4O_7 \cdot 5\,H_2O$	1,86	0,47	2 h	65,7
9.	1,0 gr $K_2B_4O_7 \cdot 5\,H_2O$	1,24	2,0	½ h	71,2
10.	1,5 gr $K_2B_4O_7 \cdot 5\,H_2O$	1,86	2,0	½ h	40,8
11.	8,0 gr $K_2B_4O_7 \cdot 5\,H_2O$	9,92	2,0	2 h	80,3
12.	8,0 gr $K_2B_4O_7 \cdot 5\,H_2O$	9,92	2,0	3 h	129,0
13.	8,0 gr $K_2B_4O_7 \cdot 5\,H_2O$	9,92	2,0	4 h	133,9

Ein Überschuss von Natriumcarbonat steigert die Ausbeute (Vers. 2 und 3), eine Steigerung der Boratkonzentration wirkt bei sonst gleichbleibenden Verhältnissen schädlich (Vers. 3 und 4, 9 und 10). Bei lange fortgesetzter Fluorierung unter sonst günstigen Umständen erzielt man nie eine der Zeit proportionale Steigerung der Ausbeute, sondern nur ein Maximum[1]) (Vers. 3, 5, 6; 11, 12, 13). Eine gegebene Lösung von Natriumcarbonat oder Kaliumcarbonat ergibt mit Borat eine viel höhere Oxydationskraft als ohne dieses (vergl. Vers. 2 und 3 der Tabelle 4 mit Vers. 2 der Tabelle 1); der dort angegebene Wert mit 20,5 cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$ bezieht sich nur auf 20 cm³ fluorierte Lösung, ist also um das Anderthalbfache zu erhöhen, um mit den Versuchen der Tabelle 4 vergleichbar zu werden. Die Ausbeute erreicht dann 30,75 cm³ mit Natriumcarbonat allein, gegen den mehr als doppelt so hohen Wert von 69,3 cm³ mit der Kombination Borax-Carbonat.

Warum nun gelingt es nicht, bei den Fluorierungsversuchen die Ausbeute an Perborat so weit zu steigern, dass festes Perborat auskrystallisiert? Es scheint ein ähnliches Phänomen vorzuliegen wie bei der Fluorierung von Wasser[2]), ein Antagonismus zwischen zwei Oxydationsprodukten.

[1]) Im Vers. 5 ist eine Umwandlung von 11% des Metaborats in Perborat erzielt worden.

[2]) VII. Mitteilung, Helv. **10**, 549 (1927).

Eine Lösung von käuflichem Natriumperborat, von der 5 cm³ 14,3 cm³ 0,1014-n. Natriumthiosulfatlösung verbrauchten, wurde mit einigen cm³ 50-proz. Kalilauge versetzt. Die Oxydationswerte betrugen dann nach

$1\frac{1}{2}^h$	3^h	9^h
12,4	12,2	12,2 cm³ 0,1014-n. $Na_2S_2O_3$.

Wurde aber die Kaliumhydroxydlösung nur 10 Minuten mit Fluor behandelt, und erst dann der Perboratlösung zugesetzt, so sank der Thiosulfatverbrauch nach 45 Min. auf 8,1 cm³ und nach 16 Stunden auf 0. Es ist also in der fluorierten Kalilauge ein höher oxydierter Stoff (Kaliumozonat?) enthalten, der das Perborat — vermutlich unter Entwicklung von molekularem, inaktivem Sauerstoff — zerstört. Derselbe Stoff entsteht offenbar in den (mit Lauge nachneutralisierten) fluorierten Metaborat-Carbonatmischungen und verhindert die Steigerung der Ausbeute über ein gewisses Mass hinaus.

Einwirkung von Fluor auf Phosphorsäure, Phosphate und Pyrophosphate.

1. Fluor und Phosphorsäurelösungen.

Bei der mehrfach hervorgehobenen Analogie zwischen der Oxydation mit Fluorgas und der Oxydation an Platinanoden lag es nahe, die Darstellung der seinerzeit auf elektrochemischem Weg[1]) bei Gegenwart von Kaliumfluorid erhaltenen Perphosphate auch mit gasförmigem Fluor zu unternehmen, und wir begannen unsere Versuche mit Phosphorsäurelösungen.

Das Fluor trat durch ein Platinröhrchen zu je 10 cm³ Phosphorsäure verschiedener Konzentration, die sich in einem von aussen mit Eis gekühlten Platintiegel befand und deren Temperatur dadurch stets unter $+10^0$ gehalten wurde. Nach 45 oder 90 Minuten wurde unterbrochen und jodometrisch der Oxydationswert bestimmt; dabei zeigte es sich, dass nur in zwei Versuchen ausser der sofortigen Jodausschei-

[1]) *Fr. Fichter* und *Jakob Müller*, Helv. **1**, 297 (1918); *Fr. Fichter* und *Antonio Rius y Miró*, Helv. **2**, 3 (1919).

dung noch eine nachträgliche zu ermitteln war. In Tabelle 1 sind die Titrationen zusammengestellt.

Tabelle 1. Orthophosphorsäure.

No.	Konzentration gr H_3PO_4 10 cm³	Molarität	Dauer der Fluorierung	cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$ sofort	cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$ nach 24 Stunden[1])
1.	2,55	2,6	45 Min.	9,27	—
2.	„	„	90 „	15,24	1,10
3.	5,13	5,23	45 „	13,50	—
4.	„	„	90 „	23,60	1,84
5.	9,81	10,00	45 „	1,47	—
6.	„	„	90 „	1,74	—

Eine Phosphorsäurelösung mittlerer Konzentration, 5-mol., gibt demnach die beste Ausbeute; das Produkt besteht entsprechend der sofortigen Reaktion auf Kaliumjodid fast ausschliesslich aus Phosphormonopersäure, H_3PO_5, der sich nur bei längerer Fluorierungsdauer ein wenig der mit Kaliumjodid langsam reagierenden Perphosphorsäure $H_4P_2O_8$ beigesellt.

Die Phosphormonopersäure ist von *J. Schmidlin* und *P. Massini*[2]) durch Einwirkung von Hydroperoxyd auf Phosphorpentoxyd zuerst dargestellt worden. Die erhaltene Lösung wurde vom unverbrauchten Hydroperoxyd durch elektrolytische Oxydation an Platinanoden befreit, eine Operation, die nach unseren Erfahrungen auch bei sorgfältigster Ausführung eine Einbusse an Phosphormonopersäure bedingt. Nach Entfernung des Hydroperoxyds erzeugt die Phosphormonopersäure mit verdünnter Manganosulfatlösung in der Kälte langsam, in der Wärme rasch eine schöne violette Färbung, die *Schmidlin* und *Massini* als Permangansäurebildung auffassten. Nach den hier gemachten Beobachtungen handelt es sich um das sehr beständige Manganiphosphat $MnPO_4$[3]), denn es gelang uns nie, die für das Permanganation so charakteristischen fünf Absorptionsbanden im Spektrometer festzustellen; wir erhielten nur eine gleichmässige Verdunklung von Grün bis Violett[4]).

Diese Reaktion mit Manganosulfatlösung zeigen die mit Fluor behandelten Phosphorsäurelösungen sehr schön beim Erwärmen oder beim längeren Stehen. Die fluorierten Lösungen weisen gewöhnlich

[1]) Die Lösungen blieben luftdicht abgeschlossen.

[2]) B. **43**, 1166 (1910).

[3]) Wir sehen bei dieser Formulierung vom Wassergehalt und allfälligem komplexem Bau ab. Dass saure Manganiphosphatlösungen wie Permanganatlösungen aussehen, ist schon von verschiedenen älteren Autoren angegeben worden, vgl. *Abegg*, Hdb. der anorg. Ch. **IV**, 2, 810.

[4]) Vgl. *Fr. Fichter* und *K. Humpert*, Helv. **9**, 604 (1926).

einen geringen Gehalt an Hydroperoxyd auf, entstanden durch weitere Hydrolyse der Phosphormonopersäure; dieser ist natürlich der Bildung des Manganiphosphats abträglich. Auch erreicht der Gehalt der Lösung an Phosphormonopersäure selbst im günstigsten Fall, beim Versuch 1, nur 1,3%. Beide Umstände erklären die Langsamkeit des Eintretens der Farbreaktion.

Die Bildung von Phosphormonopersäure aus Phosphorsäure und Fluor lässt sich als das Ergebnis zweier aufeinanderfolgender Reaktionen auffassen; zuerst entsteht durch Wasserstoffentzug Perphosphorsäure:

$$2\ H_3PO_4 + F_2 = H_4P_2O_8 + 2\ HF \qquad (1)$$

und darauf folgt sofort die Hydrolyse, die durch die hohe Wasserstoffionenkonzentration der Lösung (freie Phosphorsäure; dazu kommt die sich bildende und die mit dem Fluor eingeschleppte Flussäure) begünstigt wird:

$$H_4P_2O_8 + H_2O = H_3PO_5 + H_3PO_4 \qquad (2)$$

Neben dieser Erklärung sind aber noch andere Möglichkeiten zu erörtern.

Bei der Einwirkung von Fluor auf Orthophosphorsäure könnte ein weitergehender Entzug von Wasserstoff eintreten, unter Bildung einer Säure $H_2P_2O_8$ oder eines Peroxyds P_2O_8:

$$2\ H_3PO_4 + 2\ F_2 = H_2P_2O_8 + HF$$
$$2\ H_3PO_4 + 3\ F_2 = P_2O_8 + 6\ HF$$

Es ist einstweilen gegenstandslos, die Reaktionen dieser Stoffe zu diskutieren; dass sie durch Hydrolyse Phosphormonopersäure oder ähnliche Säuren liefern konnten, liegt auf der Hand.

Es wäre aber auch denkbar, dass die wasserstoffärmeren Peroxyde der Phosphorsäure sehr leicht zerfallen und dabei inaktiven molekularen Sauerstoff abgeben; dann finden wir nachher in der Lösung keine Spur mehr von ihnen. Auch die gegenseitige Zerstörung mehrerer hochoxydierter Produkte kann die jodometrisch kontrollierbare Ausbeute auf geringer Höhe halten.

Früher[1]) wurde unter anderem auch die Möglichkeit einer direkten Oxydation von Phosphaten zu Salzen der Phosphormonopersäure nach

$$K_4P_2O_8 + O + H_2O = 2\ K_2HPO_5$$

in Betracht gezogen; sie wäre bei der Fluorierung vorstellbar, wenn der aus dem Wasser gebildete atomare Sauerstoff eingreifen würde.

2. Fluor und Kaliumphosphate.

Während bei der Fluorierung freier Phosphorsäure fast ausschliesslich Phosphormonopersäure oder evtl. ihr nahestehende Persäuren von ähnlichem Verhalten angetroffen werden, lassen sich aus Lösungen von Alkaliphosphaten Salze der Perphosphorsäure $H_4P_2O_8$ darstellen, namentlich, wenn man für ständige Alkalinität der Lösung sorgt, und durch einen mechanisch angetriebenen Rührer eine fortwährende Durchmischung der an der Mündung des Platinröhrchens sauer werdenden Lösung erzielt.

[1]) Helv. **2**, 20 (1919).

50 gr Monokalium-orthophosphat, KH_2PO_4, und 21 gr Kaliumhydroxyd wurden zu 200 cm³ gelöst; in je 10 cm³ der Lösung sind somit 3,198 gr Dikaliumorthophosphat K_2HPO_4 oder 1,763 gr HPO_4'' enthalten, oder sie ist in bezug auf PO_4''' 1,83-molar. Für die Versuche 4-6 der folgenden Tabelle 2 wurde die Lösung auf das halbe Volum eingedampft; sie enthielt dann in je 10 cm³ 6,396 gr K_2HPO_4 oder 3,526 gr HPO_4'', oder war 3,67-molar an PO_4'''. Zur Fluorierung kamen je 30 cm³ Lösung in einem Platintiegel, der mit Eis oder mit Eis-Kochsalzmischung gekühlt wurde. Das Platinrohr führte den Fluorstrom 5—10 mm unter dem Flüssigkeitsspiegel ein. Zur Titration wurden jeweils 10 cm³ genommen; die verbrauchten cm³ 0,1-n. Natriumthiosulfat sind in der Tabelle auf das Gesamtvolum von 30 cm³ umgerechnet. Die Stromstärke am Fluorapparat war meist 5—6 Amp., entspr. 500—600 cm³ Fluor in der Stunde. Die Proben wurden durch gelegentlichen Zusatz von Kaliumhydroxyd stets alkalisch (Lackmus) gehalten.

Tabelle 2. Dikalium-orthophospat.

No.	Konz.	Fluorierungszeit	cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$ sofort	cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$ nach 24 Stunden
1.	1,83-mol.	3 h	30,9	43,2
2.	„	4 h	48,9	55,8
3.	„	6 h	136,2	15,3
4.	3,67-mol.	2 h	40,1	51,9
5.	„	8 h	121,2	7,8
6.	„	1 h	85,2	6,9

Das auffallendste Ergebnis ist das unerwünschte, bei längeren Versuchen sogar überwiegende Auftreten von Phosphormonopersäure, trotz der alkalischen Reaktion; nur bei den Versuchen 1, 2 und 4 entstand mehr Perphosphat. Die erhoffte Reaktion nach der Gleichung (3)

$$2\ K_2HPO_4 + F_2 = K_4P_2O_8 + 2\ HF \qquad (3)$$

ist zwar verwirklicht, aber bei vermehrter Fluorzufuhr wird sie überwuchert von der Bildung des Salzes der Phosphormonopersäure, K_2HPO_5, die sich qualitativ durch die *Schmidlin*'sche Reaktion zu erkennen gibt. Vermutlich entsteht die Phosphormonopersäure durch Hydrolyse nach (2), indem die lokale Ansäuerung an der Mündung des Fluorröhrchens durch den Laugezusatz nicht paralysiert wurde.

Wir wählten darum als Ausgangsmaterial in einer zweiten Serie das *Trikalium-orthophosphat*, in der Meinung, seine Lösung sei infolge der Hydrolyse reicher an den erwünschten HPO_4''-Ionen; bei der elektrochemischen Darstellung der Perphosphate hatten *Fichter* und *Rius* seinerzeit die besten Ausbeuten mit Gemischen von K_2HPO_4 und K_3PO_4 erzielt. Die Lösungen, hergestellt aus kryst. Monokaliumorthophosphat und Kaliumhydroxyd, wurden in verschiedenen Konzentrationen angewandt, und durch periodischen Laugenzusatz ihre Alkalinität aufrecht erhalten. Der Fluorapparat arbeitete mit rund 6 Amp.; die Lösungen wurden gekühlt und gerührt.

Tabelle 3. Trikalium-orthophosphat.

No.	Konz.	Fluorierungszeit	cm^3 0,1-n. $Na_2S_2O_3$ sofort	cm^3 0,1-n. $Na_2S_2O_3$ nach 24 h
7.	0,96-molar	2 h	70,6	7,3
8.	1,44-molar	3 h	56,3	18,0
9.	2,06-molar	2 h	101,0	32,6

Der erhoffte Erfolg blieb unvollkommen; wohl ist die Gesamtausbeute bei Versuch 9 (ebenfalls auf 30 cm^3 bezogen) gut, aber trotz allen Vorsichtsmassregeln überwiegt wieder das Salz der Phosphormonopersäure.

Schliesslich gelang es doch, die Unregelmässigkeiten und Launen dieser Fluorierungsversuche durch einen einfachen Kunstgriff zu bemeistern und festes Kaliumperphosphat zu gewinnen.

In einer Platinschale wurden 80 cm^3 1,83-molarer Dikalium-orthophosphatlösung fluoriert, und dann die alkalische Lösung über Nacht der Ruhe überlassen. Das Salz der Phosphormonopersäure zerfällt unter Sauerstoffentwicklung und unter Rückbildung von Orthophosphat; das viel beständigere Perphosphat bleibt erhalten. Am folgenden Tage wird von neuem fluoriert usf., bis keine sofortige Jodausscheidung mehr eintritt. Dann wird (nach der fünften Fluorierung) vorsichtig zur Krystallisation eingedampft. Leider besitzt das Kaliumperphosphat eine ganz ähnliche Löslichkeit wie das Kaliumfluorid, so dass als Endprodukt ein Gemisch der beiden Salze herauskam.

0,3897 gr Subst. gaben 0,5304 gr K_2SO_4
0,3429 gr Subst. gaben 0,4662 gr K_2SO_4
0,3701 gr Subst. gaben 0,0672 gr $Mg_2P_2O_7$
0,2406 gr Subst. gaben 0,0436 gr $Mg_2P_2O_7$
0,3671 gr Subst. verbrauchten 5,98 cm^3 0,1-n. $Na_2S_2O_3$
0,3304 gr Subst. verbrauchten 5,38 cm_3 0,1-n. $Na_2S_2O_3$
0,3718 gr Subst. gaben 25,74 cm^3 SiF_4[1]) (0°, 760 mm)
0,4127 gr Subst. gaben 28,57 cm^3 SiF_4 (0°, 760 mm)

28,19% $K_4P_2O_8$ + 71,81% KF

Ber.	K 61,05	PO_4''' 15,46	O 1,30	F 23,48%
Gef.	„ 61,08; 61,01	„ 15,49; 15,47	„ 1,30; 1,30	„ 23,47; 23,47%

Anhangsweise sei bemerkt, dass auch Lösungen von Dinatriumphosphat durch Fluor zu Salzen der Perphosphorsäure und der Phosphormonopersäure oxydiert werden; wegen der geringen Löslichkeit der Natriumsalze und vielleicht auch wegen der allgemein beobachteten geringeren Eignung des Natriumions zur Persalzerzeugung sind die Ausbeuten schlechter als bei den Kaliumphosphaten.

[1]) Vgl. *E. Brunner*, Helv. **3**, 822 (1920).

3. Fluor und Pyrophosphate.

In Anlehnung an frühere Versuche zur elektrochemischen Darstellung von Kaliumperphosphat aus Kaliumpyrophosphat[1]) liessen wir Fluor auf Pyrophosphatlösungen einwirken. Die Versuchsanordnung war wie oben: 30 cm³ Lösung, Eiskühlung, Aufrechterhaltung der Alkalinität, Rühren; die cm³ 0,1-n. Natriumthiosulfat beziehen sich auf das Gesamtvolum von 30 cm³.

Tabelle 4. Pyrophosphate.

No.	Lösung	Konz. in gr auf 10 cm³	Fluorierungszeit	cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$ sofort	cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$ nach 24 h	*Schmidlin*'sche Reaktion
1.	$Na_4P_2O_7$	0,19 gr P_2O_7''''	2 h	2,7	7,3	+
2.	„	„	2 h	3,7	8,5	+
3.	„	„	2 h	3,4	11,0	+
4.	„	„	3 h	6,1	15,2	+
5.	„	0,32 gr P_2O_7''''	2 h	0,3	10,6	—
6.	„	„	2 h	0,9	6,1	—
7.	$K_4P_2O_7$	0,56 gr P_2O_7''''	1,5 h	4,1	2,3	—
8.	„	„	3 h	1,1	9,9	—

Beide Pyrophosphate, das des Natriums sowohl als das des Kaliums, geben Perphosphate, und die Phosphormonopersäure tritt stark, wenn auch nicht völlig zurück. Nach der Fluorierung war stets Orthophosphation nachzuweisen, entweder entstanden durch Hydrolyse des Pyrophosphats unter dem Einfluss der lokalen Ansäuerung an der Mündung des Fluorröhrchens, oder durch Zerfall der ebenfalls dort sich bildenden Phosphormonopersäure.

Die auffallende Tatsache, dass Natriumpyrophosphat sich besser eignet als Kaliumpyrophosphat, obschon bei den Orthophosphaten das gegenteilige Verhältnis vorliegt, lässt an die Möglichkeit von „additionellen Perphosphaten" denken, wie sie *Rudenko*[2]) durch Auflösen von Pyrophosphaten in Hydroperoxydlösung dargestellt hat. Aber in den fluorierten Lösungen ist nur gelegentlich und stets nur wenig Hydroperoxyd nachweisbar, offenbar entstanden durch Hydrolyse der Phosphormonopersäure, und in den meisten Fällen gelingt die *Schmidlin*'sche Reaktion; die Additionsprodukte von *Rudenko* können die Reaktion nicht geben, da beim Ansäuern sofort Hydroperoxyd frei wird. Jene Additionsprodukte machen auch das Jod aus Kaliumjodid nicht in zwei Stufen, sondern auf einmal frei, und Kaliumpyrophosphat ist zur Bildung derartiger Additionsprodukte nicht fähig.

Wenn nun auch die Natur der erhaltenen Perphosphate als echter Salze der Säure $H_4P_2O_8$ sichergestellt ist, so besteht doch noch die

[1]) Helv. **2**, 19 (1919). [2]) Ж. **44**, 1209 (1912).

Schwierigkeit, die Bildung dieser Salze aus Pyrophosphaten mit Fluor zu verstehen. Als *Fichter* und *Rius* früher die elektrochemische Umwandlung von Pyrophosphaten in Perphosphate untersuchten, glaubten sie, dass der Perphosphatbildung stets die Anhydrisierung des Orthophosphats zum Pyrophosphat vorausgehe. Soweit möchten wir heute nicht mehr gehen; nachdem wir erkannt haben[1]), dass die anodische Oxydation der Acetate und die Einwirkung von Fluor auf Acetate im Herausreissen des Wasserstoffs aus der Carboxylgruppe beruht, scheint uns auch das Wegoxydieren von Wasserstoff aus Phosphorsäure oder aus einem Dialkali-orthophosphat Me_2HPO_4 durch Fluor oder durch anodische Oxydation eine ausreichende Erklärung. Wollen wir sie aber auf den Fall der Pyrophosphate anwenden, so stossen wir auf die Schwierigkeit, dass die Formel eines Pyrophosphats wie $K_4P_2O_7$ gar keinen oxydierbaren Wasserstoff darbietet.

Folgender Ausweg steht indes offen: wir ziehen den unmittelbaren Eintritt von Sauerstoff in Betracht, der an der Anode durch Sauerstoffzufuhr nach

$$K_4P_2O_7 + O = K_4P_2O_8,$$

bei der Fluorierung aber durch den aus dem Wasser entstehenden atomaren Sauerstoff zustande kommt. Die gelegentliche Beobachtung der Bildung von dunkelbraunen Schlieren beim Fluorieren einer Kaliumpyrophosphatlösung könnte so gedeutet werden, dass bei dieser Oxydation dem Kaliumozonat[2]) eine Vermittlerrolle zukommt.

Eine Andeutung darüber, dass die Oxydation von Pyrophosphat zu Perphosphat durch Sauerstoffeintritt möglich ist, liegt weiterhin in der Beobachtung, dass sowohl festes Natriumpyrophosphat als auch Lösungen von Natriumpyrophosphat und Kaliumpyrophosphat nach Behandlung mit ozonisiertem Sauerstoff stets eine gewisse Oxydationskraft aufweisen (bis zu 1 cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$), unter Abscheidung des Jods in zwei Stufen. Ähnliches bemerkt man übrigens auch mit Dinatriumorthophosphat und Trikaliumorthophosphat.

---

[1]) Helv. **9**, 694 (1926).
[2]) Vgl. VII. Mitteilung, Helv. **10**, 551 (1927).

Das labile Peroxyd aus Schwefelsäure.

In einer früheren Mitteilung von *Fr. Fichter* und *K. Humpert*[1]) wurden einzelne qualitative Reaktionen eines labilen, unter Ozonentwicklung zerfallenden sehr wirksamen Oxydationsmittels geschildert, das aus Bisulfat- und Sulfatlösungen durch die Einwirkung des Fluorgases namentlich bei guter Kühlung entstand. Seine wichtigste Reaktion ist die Umwandlung einer verdünnten Manganosulfatlösung in Permangansäure. Da es sich weder mit Perschwefelsäure noch mit Sulfomonopersäure identifizieren liess, wurde es vorläufig als „V. O." bezeichnet.

1. Die Darstellung von „V. O."

Bei Wiederaufnahme jener Versuche fanden wir nun, dass das labile Peroxyd auch beim Fluorieren freier Schwefelsäure entsteht, und dass bei Verfolgung der Ausbeute in Abhängigkeit von der Konzentration ein ausgeprägtes Maximum auftritt. Geht man von Schwefelsäure aus, so entsteht nur das „V. O.", welches Kaliumjodidlösung augenblicklich oxydiert (wie Sulfomonopersäure); eine nachträgliche Jodabscheidung bleibt aus.

Je 20 cm³ Lösung wurden in einem Platintiegel unter Kühlung mit Eis-Kochsalzmischung fluoriert, und gleichzeitig mit einem Platinrührer gerührt. Die Fluorierung dauerte eine Stunde; die Fluormenge betrug rund 600 cm³. Zur Titration wurden jeweils 5 cm³ der Lösung verwendet; die in der Tabelle 1 angegebenen Werte sind auf das Gesamtvolumen von 20 cm³ umgerechnet. Wir bestimmten ausser der Oxydationskraft auch den Zuwachs an Säure, ausgedrückt in cm³ 0,1-n. Natronlauge vor und nach der Fluorierung; diese Reihe zeigt keine direkte Beziehung zur Oxydationskraft, vielleicht weil bei verdünnter Säure auch Reaktion mit dem Lösungswasser eintritt, oder weil die verdünnte Schwefelsäure den mit dem Fluorgas eingeschleppten Fluorwasserstoff reichlicher löst.

Das Maximum der Ausbeute liegt bei 2,35-molarer Schwefelsäure oder rund zwischen 2-molarer und 3-molarer Schwefelsäure. Bei 9,6-molarer Schwefelsäure und aufwärts sinkt die Ausbeute auf ganz unbedeutende Werte; das Fluor wirkt vielleicht nicht mehr ein wegen Verminderung der Löslichkeit.

[1]) Helv. **9**, 602 (1926).

Tabelle 1.

No.	Konzentration	0,1-n. $Na_2S_2O_3$ cm³	0,1-n. NaOH, cm³ vor	nach	Zunahme im Säuregrad
1.	0,240 gr SO_4''/5 cm³ = 0,5-mol. . .	16,3	200	392	96%
2.	0,480 gr SO_4''/5 cm³ = 1,0-mol. . .	16,7	400	512	28%
3.	0,504 gr SO_4''/5 cm³ = 1,05-mol. . .	18,7	423	552	28%
4.	1,128 gr SO_4''/5 cm³ = 2,35-mol. . .	41,4	932	1092	17,2%
5.	1,632 gr SO_4''/5 cm³ = 3,40-mol. . .	39,0	1360	1460	7,4%
6.	2,280 gr SO_4''/5 cm³ = 4,75-mol. . .	31,9	1820	1948	7,0%
7.	4,608 gr SO_4''/5 cm³ = 9,60-mol. . .	3,7	3832	3940	2,9%
8.	8,904 gr SO_4''/5 cm³ = 18,55-mol. . .	0,2	7420	7580	2,1%

Wir hatten früher das V. O. bei der Fluorierung von Sulfaten und Bisulfaten erhalten: je tiefer die Temperatur, desto grösser ist die Möglichkeit zur Bildung von V. O., während in nicht gekühlten Lösungen Persulfat das Hauptprodukt bildet. Eine erneute Untersuchung zeigte, dass auch bei diesen Salzlösungen jeweilen eine bestimmte, nicht sehr hohe Konzentration an Sulfation[1]) die grösste Ausbeute an V. O. liefert. Dass neutrale Sulfate und Bisulfate ebenso gut wie freie Schwefelsäure V. O. geben, ist durch die im Verlauf des Versuchs eintretende Steigerung der Wasserstoffionenkonzentration verständlich. In Tabelle 2 sind einige Ergebnisse mit Kaliumbisulfat, Kaliumsulfat, Natriumbisulfat und Natriumsulfat zusammengestellt. Die Versuchsbedingungen sind dieselben wie in Tabelle 1, die Fluorierungszeit aber nur 30 Minuten.

Tabelle 2.

No.	Lösung	Konzentration	0,1-n. $Na_2S_2O_3$ cm³	Zunahme im Säuregrad cm³ 0,1-n. NaOH
9.	$KHSO_4$	0,265 gr SO_4''/5 cm³ = 0,55-mol. . .	15,4	
10.	„	0,529 gr SO_4''/5 cm³ = 1,10-mol. . .	25,6	220
11.	„	0,794 gr SO_4''/5 cm³ = 1,65-mol. . .	38,6	—
12.	„	1,058 gr SO_4''/5 cm³ = 2,20-mol. . .	26,4	—
13.	K_2SO_4	0,110 gr SO_4''/5 cm³ = 0,23-mol. . .	13,4	—
14.	„	0,220 gr SO_4''/5 cm³ = 0,46-mol. . .	27,2	52
15.	$NaHSO_4$[2])	0,160 gr SO_4''/5 cm³ = 0,75-mol. . .	23,6	24
16.	„	0,321 gr SO_4''/5 cm³ = 1,50-mol. . .	27,6	28
17.	Na_2SO_4	0,159 gr SO_4''/5 cm³ = 0,33-mol. . .	16,7	80
18.	„	0,317 gr SO_4''/5 cm³ = 0,66-mol. . .	18,3	180
19.	„	0,476 gr SO_4''/5 cm³ = 0,99-mol. . .	44,6	200

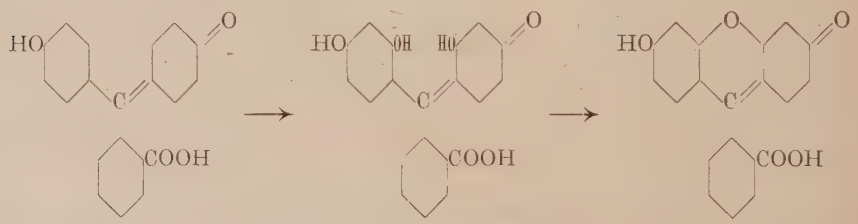
[1]) Dagegen entsteht Persulfat am reichlichsten aus den konzentriertesten Salzlösungen.

[2]) Hergestellt aus Glaubersalz mit der ber. Menge Schwefelsäure.

Bei Versuch 19 war ausser dem V. O. etwas Persulfat entstanden, erkennbar an einer schwachen nachträglichen Jodabscheidung. Dieser Versuch mit einer rund 1-mol. Natriumsulfatlösung hat neben der 2- bis 3-molaren Schwefelsäure die beste Ausbeute an V. O. ergeben. Alle Lösungen von sämtlichen Versuchen zeigten die qualitativen Reaktionen des V. O.; alle Lösungen riechen nach Ozon, am ausgesprochensten die Bisulfatlösungen. Wäre das Fluor frei von Flussäure und würde es restlos zur Oxydation ausgenützt, so müsste der Säurezuwachs gleichviel cm^3 0,1-n. Natronlauge erfordern wie die jodometrische Titration. Dieser Idealfall ist nur in den Versuchen 15 und 16 verwirklicht.

2. Neue qualitative Reaktion des „V. O."

Im Verlauf der acidimetrischen Titration der fluorierten Lösungen machten wir zufällig die Beobachtung, dass das als Indikator verwendete Phenolphtalein, wenn der Neutralpunkt ein wenig überschritten und die schwach alkalische Lösung erwärmt wurde, die intensive Fluorescenz des Fluoresceins annahm; ein Vergleich mit reinem Fluorescein ergab eine völlige Übereinstimmung, so dass der Schluss berechtigt ist, Phenolphtalein werde durch V. O. hydroxyliert und in Fluorescein übergeführt nach



Der Versuch, eine isolierbare Menge Fluorescein auf diesem Wege zu bereiten, zeigte indes, dass ein Gemisch verschiedener hydroxylierter Abkömmlinge des Phenolphtaleins entstanden war, von denen eben nur das Fluorescein sich auf Grund seiner spezifischen und starken Fluorescenz zu erkennen gab. Die Bildung von Fluorescein ist kaum die am meisten begünstigte Reaktion, weil die neuen Hydroxyle in meta-Stellung zu den vorhandenen eingeführt werden.

Die Oxydation von Phenolphtalein zu Fluorescein ist sehr charakteristisch für V. O.; weder Persulfat, noch Persulfat und Flussäure, noch Sulfomonopersäure (auch nicht in einer konzentrierten, nach *Reece H. Vallance*[1]) darstellbaren Lösung), noch Ozon sind imstande, diese Umwandlung zu bewerkstelligen. Ebenso charakteristisch für V. O. ist die schnell und in der Kälte eintretende[2]) Oxydation ver-

[1]) J. Soc. chem. Ind. **45**, T. 66 (1926).

[2]) Im Gegensatz zu der allmählichen, durch Mischungen von Persulfat und Flussäure erzielbaren; vgl. *A. Travers*, Bl. [4] **37**, 456—471 (1925).

dünnter Manganosulfatlösungen zu Permangansäure und die augenblickliche Fällung von Silberperoxyd aus Silbernitratlösung, während die überstürzte Abscheidung von Jod aus Kaliumjodid auch durch Sulfomonopersäure veranlasst wird.

3. Vergleiche von „V. O." mit Schwefeltetroxyd.

Marcelin Berthelot[1]) erhielt im Ozonisator aus Schwefeldioxyd und überschüssigem Sauerstoff ein höheres Oxyd des Schwefels, dem er die Formel S_2O_7 zuschrieb, und das er als „acide persulfurique", richtiger als Anhydrid der Perschwefelsäure ansah. Nach langer Pause ist dieser Stoff wieder dargestellt worden von *F. Meyer, G. Bailleul* und *G. Henkel*[2]); sie fanden, dass das eine verfilzte Masse bildende Produkt sauerstoffreicher ist, als *Berthelot* annahm, und im günstigsten Fall der Formel $S_3O_{11} = SO_3 + 2\,SO_4$ entsprach; sie halten es für ein Gemisch oder eine Verbindung von Schwefeltetroxyd mit Schwefeltrioxyd, und beobachteten, dass die Substanz bei Zimmertemperatur unter Abspaltung von Sauerstoff und Ozon zerfällt.

Stellt man nun die Hypothese auf, der mit Fluor aus Schwefelsäure darstellbare Körper sei Schwefeltetroxyd, so zeigt sich beim Versuch, diese Annahme nachzuprüfen, sofort eine experimentelle Schwierigkeit. Bei der Einwirkung von Fluor auf Schwefelsäure entstand im günstigsten Fall, im Versuch 4 der Tabelle 1, eine Stoffausbeute von 4,4%, berechnet auf SO_4 und bezogen auf die vorhandene Schwefelsäuremenge. Es ist aussichtslos, aus einer derartigen, noch mit Flussäure und Fluorsulfonsäure vermischten Lösung einen so vergänglichen Körper wie Schwefeltetroxyd isolieren zu wollen.

Darum haben wir die Entscheidung auf einem anderen Wege gesucht; in einem nach den Angaben von *F. Meyer* konstruierten Entladungsrohr wurde unter guter Kühlung das Schwefeltetroxyd aus Schwefeldioxyd und Sauerstoff dargestellt und in Form einer federartigen, mit der Lupe wie Kryställchen aussehenden Schicht erhalten, die mit Eiswasser herausgespült wurde, wobei etwas Ozon in Gasbläschen entstand; in konz. Schwefelsäure löst sich das Schwefeltetroxyd ohne Gasentwicklung.

Das Schwefeltetroxyd lässt sich so jeweilen nur in kleiner Menge auf einmal (in fünfstündigen Versuchen) gewinnen[3]); die erhaltenen Lösungen waren darum verdünnter als die mit Fluor dargestellten. Trotzdem liessen sich alle typischen Reaktionen des V. O. reproduzieren, namentlich die Permanganatbildung und die Fluoresceinbildung.

---

[1]) C. r. **86**, 20 (1878); Ann. chim. et phys. [5] **12**, 463 (1878).

[2]) B. **55**, 2923 (1922).

[3]) Die Darstellung mit Fluor wäre viel vorteilhafter, wenn man nur das Schwefeltetroxyd aus den Lösungen isolieren könnte.

Wir nehmen darum an, das V. O. sei identisch mit Schwefeltetroxyd; seine Bildung aus Schwefelsäure und Fluor lässt sich einfach formulieren, nach (1)

$$H_2SO_4 + F_2 = SO_4 + 2HF \qquad (1)$$

Sie entspricht der Bildung von atomarem resp. ozonisierten Sauerstoff aus Wasser nach (1a)

$$H_2O + F_2 = O + 2HF \qquad (1a)$$

während die Bildung von Persulfat aus Bisulfat nach (2)

$$2KHSO_4 + F_2 = K_2S_2O_8 + 2HF \qquad (2)$$

nur die Hälfte des Wasserstoffs der Schwefelsäure beansprucht und darin der Bildung von Hydroperoxyd aus Wasser nach (2a) gleicht

$$2H_2O + F_2 = H_2O_2 + 2HF \qquad (2a)$$

Überraschend ist das Verhalten der Lösungen von im Ozonisator dargestelltem Schwefeltetroxyd gegen Kaliumjodid; die Jodabscheidung erfolgt in zwei Stufen[1]), sofort und nachträglich, genau wie bei einer Mischung von Sulfomonopersäure und Perschwefelsäure; es liegt also ein Gemisch von SO_4 und $H_2S_2O_8$ resp. S_2O_7 vor, das nach (3) und (4) reagiert

$$SO_4 + 2KJ = K_2SO_4 + J_2 \qquad (3)$$

$$S_2O_7 + 2KJ = K_2S_2O_7 + J_2 \qquad (4)$$

Die beiden Jodmengen müssten gleich gross sein, was in der nachfolgenden Tabelle 3 am Anfang angenähert zutrifft.

Diese Beobachtungen zeigen übrigens, dass wir aus dem Verhalten der mit Fluor behandelten Bisulfatlösungen gegen Kaliumjodid nicht herausfinden können, ob die direkt Jod abscheidende Substanz Schwefeltetroxyd oder Sulfomonopersäure ist, oder ob beide nebeneinander vorliegen.

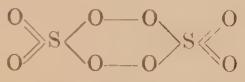
Wir haben, ähnlich wie früher an fluorierten Lösungen[2]), den zeitlichen Verlauf der Zersetzung der aus Schwefeltetroxyd erhaltenen Lösung geprüft und festgestellt, dass der sofort Jod abscheidende Stoff in wenigen Stunden verschwindet. Die Tabelle 3 enthält die für je 5 cm³ der Lösung verbrauchten cm³ 0,1-n. Natriumthiosulfat.

Tabelle 3.

Zeit in Stunden	0	1	2	3	15
cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$ sofort	3,9	3,3	3,1	2,9	0,0
„ nachträglich . .	4,4	4,2	4,2	4,2	4,0

[1]) Frisch fluorierte Lösungen geben aber nur sofortige Jodabscheidung.
[2]) Helv. **9**, 610 (1926).

Bezüglich der Formel des Schwefeltetroxyds sei noch daran erinnert, dass *A. von Bayer* und *V. Villiger*[1]) in ihrer berühmten Abhandlung über die *Caro*'sche Säure am Schluss sich folgendermassen aussprechen über eine Substanz, welche beim Stehen von *Caro*'scher Säure auftritt und nach Chlorkalk riecht (die fluorierten Lösungen zeigen diesen Geruch nicht: sie entwickeln Ozon): „dass dieselbe möglicherweise die Zusammensetzung S_2O_8 besitzt":



„Ein solcher Körper könnte in wässeriger Lösung verhältnismässig beständig sein[2]), da ja auch die Peroxydschwefelsäure von Wasser nur allmählich verändert wird, während Pyroschwefelsäure damit augenblicklich zerfällt."

Wir können aus unseren Beobachtungen mit Fluor keinen Beitrag liefern zur Entscheidung zwischen SO_4 und S_2O_8, der von uns angewandte einfachere Name Schwefeltetroxyd soll lediglich das Verhältnis von Schwefel und Sauerstoff, nicht die Molekulargrösse zum Ausdruck bringen.

4. Vergleich der Fluorierung und der Elektrolyse von Schwefelsäure.

In Ergänzung und Vervollständigung der früher[3]) hervorgehobenen Parallele zwischen der Darstellung der Persulfate durch anodische Oxydation und durch Einwirkung von Fluor auf Bisulfate möchten wir kurz auf eine Möglichkeit hinweisen, die Bildung von Ozon bei der Elektrolyse von Schwefelsäure chemisch zu erklären.

Abgesehen von 40-proz. Flussäure eignet sich Schwefelsäure von allen sauren Elektrolyten am besten zur anodischen Darstellung von ozonisiertem Sauerstoff. Durch die sorgfältigen Untersuchungen *Franz Fischer*'s und seiner Mitarbeiter[4]) weiss man, dass höchste Stromdichte, wirksamste Kühlung der Anode, und eine bestimmte, von der Anodenstromdichte abhängige Konzentration der Schwefelsäure die beste Ausbeute an Ozon ergeben. Die Beobachtung eines ausgeprägten Ausbeutemaximums bei einer bestimmten mittleren Konzentration steht in auffallender Analogie mit den Beobachtungen bei der Fluorierung von Schwefelsäure. *Fr. Fischer* und *K. Massenez* fanden die höchste Wattstundenausbeute an Ozon bei einer Säuredichte um 1,1, entsprechend 158 gr H_2SO_4 im Liter, oder 1,64-mol.; wir fanden den

[1]) B. **34**, 861 u. 862 (1901).

[2]) Das entspricht unseren Beobachtungen, denn wenn sofort nach $S_2O_8 + 2H_2O = 2H_2SO_5$ *Caro*'sche Säure entstände, so könnte S_2O_8 keine spezifischen Reaktionen geben.

[3]) Helv. **9**, 521 (1926).

[4]) *Franz Fischer* und *Karl Massenez*, Z. anorg. Ch. **52**, 202, 229 (1907).

höchsten Oxydationswert bei 2,35-mol. Schwefelsäure. Bedenkt man, dass infolge der Wanderung der Sulfationen sich bald eine höhere Konzentration der Säure um die Anode herum einstellen wird, so fällt die Differenz zwischen den günstigsten Konzentrationen bei den beiden Verfahren kaum mehr ins Gewicht.

Wir kommen so zu der Anschauung, das Ozon entstehe bei der Elektrolyse der Schwefelsäure infolge der primären Bildung von Schwefeltetroxyd an der Anode, das sich dann unmittelbar unter Ozonabgabe zersetzt. So würde es leicht verständlich, warum von allen Elektrolyten sich gerade Schwefelsäure am besten zur Ozondarstellung eignet.

Ob das Schwefeltetroxyd auch bei den interessanten Elektrolyseversuchen von *F. Haber*[1]) mit einer Elektrode im Gasraum als Zwischenprodukt eine Rolle spielt, wagen wir einstweilen nicht zu entscheiden.

---

[1]) Z. El. Ch. **20**, 485 (1914).

Zusammenstellung der Resultate.

1. Bei der Einwirkung von Fluor auf Wasser bilden sich Hydroperoxyd und Ozon. Verfolgt man die Reaktion jodometrisch mit der Zeit, so findet man ein Maximum der Ausbeute an Hydroperoxyd, da die beiden Oxydationsprodukte sich gegenseitig zerstören.

2. Wir haben gefunden, dass bei der Einwirkung von Fluor auf konzentrierte Lösungen von Kaliumhydroxyd das Kaliumozonat entsteht. Bei -20^0 C. beobachteten wir bei der Einwirkung des Fluors Feuererscheinungen und Explosionen, woraus zu schliessen ist, dass nach der neuen Methode Kaliumozonat in höchster Konzentration erhalten wird.

3. Aus unseren Versuchen ist zu schliessen, dass aus Carbonatlösungen Percarbonate gebildet werden. Die besten Ausbeuten gab das Rubidiumsalz, dann das Kalium- und endlich das Natriumsalz. Es wurden bei jedem dieser Salze bei einer bestimmten mittleren Konzentration die maximale Ausbeute gefunden.

4. Bei der Einwirkung von Fluor auf Boratlösungen fanden wir den Zusatz von Carbonat für die Perboratbildung notwendig. Ebenso wie bei der elektrochemischen Darstellung des Perborats muss die intermediäre Bildung von Percarbonat angenommen werden. Aus den erhaltenen Ausbeuten an Perborat ist zu schliessen, dass die Percarbonatbildung durch Fluor günstiger in Mischungen von Carbonat und Borat als in reinen Carbonatlösungen verläuft.

5. Bei der Einwirkung von Fluor auf Orthophosphorsäure, Ortho- und Pyrophosphate entstehen Phosphormonopersäure und Perphosphorsäure oder deren Salze.

6. Phosphormonopersäure oxydiert Manganoion zu Manganiion, was schon durch *K. Humpert* festgestellt worden war.

7. Es ist uns gelungen, festes Kaliumperphosphat darzustellen durch Fluorieren von Dikaliumorthophosphatlösungen. Beim Umkrystallisieren konnte das Perphosphat allerdings nicht von einer gewissen Menge Kaliumfluorid befreit werden, was uns aber nicht hinderte, eine Analyse auszuführen. Das gebildete Perphosphat hat demgemäss die Formel $K_4P_2O_8$.

8. Bei der Einwirkung des Fluors auf Lösungen von Schwefelsäure, von Sulfaten oder von Bisulfaten entsteht ein vergängliches Oxydationsmittel (V. O.), schon durch *K. Humpert* konstatiert. Wir fanden, dass bei gewissen mittleren Konzentrationen eine maximale Ausbeute an diesem V. O. auftrat.

9. Wir fanden eine neue charakteristische Reaktion des V. O. Es ist nämlich imstande, Phenolphtalein in verdünnter Lösung zu Fluorescein zu oxydieren.

10. Wir bestätigten die schon von *K. Humpert* beobachteten übrigen Reaktionen des V. O., nämlich die unmittelbare Oxydation von Manganoion zu Permanganation, die unmittelbare Ausscheidung von Silberperoxyd aus Silbernitratlösung und die unmittelbare Abscheidung von Jod aus saurer Kaliumjodidlösung.

11. Dieselben Reaktionen, obwohl wegen Substanzmangel in schwächerem Masse, fanden wir auch beim sogenannten Schwefeltetroxyd, entstanden aus Sauerstoff und Schwefeldioxyd im Ozonisator.

Für diesen Zweck konstruierten wir ein kleines, bequemes und auseinandernehmbares Entladungsrohr.

12. Aus unseren eigenen Versuchen, sowie aus denen von *M. Berthelot*, *F. Meyer* und Mitarbeitern, *Fr. Fischer* und *K. Massenez*, *F. Haber*, *Fr. Fichter* und *K. Humpert*, und aus der neuen thermochemischen Gleichung der Persulfatbildung glauben wir schliessen zu dürfen, dass ein sauerstoffreicheres Schwefeloxyd, vielleicht Schwefeltetroxyd besteht, dessen genaue Formel aber bisher noch nicht bestimmt worden ist.

VITA.

Ich, *Willem Bladergroen*, bin geboren am 13. März 1901 in Rotterdam (Holland) als Sohn des *Hermanus Bladergroen*, Buchdrucker und Papierhändler, und dessen Ehefrau Anna, geb. Koch (†).

Ich besuchte die Schulen für „Lager Onderwijs" und „middelbaar onderwijs" im Haag, resp. Delft, Arnheim und Rotterdam, wo ich auch im August 1920 das „eindexamen" bestand. Ich entschloss mich zum Studium der Chemie an der technischen Hochschule in Delft. Im Juli 1922 bestand ich das „Propaedeutisch examen", im Januar 1925 das „Candidaatsexamen" und im September 1925 das „Ingenieursexamen".

Im Oktober desselben Jahres wurde ich an der Universität Basel immatrikuliert und widmete mich dort der Ausarbeitung meiner Dissertation, welche im September 1926 zum Abschluss kam.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika in Delft der Herren Andriessen, Böeseken, Dresden, Grutterink, De Haas, Van Iterson, Janssen van Raay, Kley, Kluyver, Ter Meulen, Meyer, Reinders, Van Royen, Scheffer, Siertsema, Sleeswijk, Valckenier Kips, de Vooys, Waterman, und in Basel der Herren Bernoulli, Fichter, Senn, Spiro und Vischer.

Allen diesen Herren sei für ihre Bemühungen bestens gedankt.

Die vorliegende Dissertation wurde auf Anregung des Herrn Prof. Dr. *Fr. Fichter* in der chemischen Anstalt der Universität Basel ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. *Fr. Fichter*, an dieser Stelle für die bewährten Ratschläge und für sein Interesse an meiner Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Auch möchte ich an dieser Stelle Prof. Dr. *G. van Iterson* Jr. aus Delft Dank sagen für die Ausbildung, die ich dem Besuch seiner Vorlesungen und seines Laboratoriums verdanke.

Basel, November 1926.